Wpływ ciśnienia na przewodnictwo elektrolitów.

Przez

Józefa Kowalskiego.

(Z tablicą).

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału z d. 15 Lipca 1891 r.; ref. czł. A. Witkowski).

Po daremnych usiłowaniach Colladona i Sturma [1]) a potem Herwiga [2]), udało się nakoniec Finkowi [3]) znaleźć, że zmiana ciśnienia ma wpływ na przewodnictwo elektrolityczne cieczy. Fink ograniczył się jednakże tylko do zbadania tego wpływu w kilku przypadkach, a mianowicie w roztworach stężonych NaCl, HCl i $ZnSO_4$ Od czasu tych badań nauka o własnościach roztworów, a szczególniej roztworów bardzo rozcieńczonych, tak się rozwinęła, że skłoniło mnie to do podjęcia na nowo tego zadania, tem bardziej, skoro w skutek prac Arheniusa, Ostwalda i innych, nad przewodnictwem elektrolitów, stawało ono na porządku dziennym.

Następujące badania doświadczalne nad tym przedmiotem wykonałem w Instytucie fizycznym Uniwersytetu w Würzburgu. Niech mi wolno

[1]) Colladon i Sturm: Ann de chimie et de phys. 36, str. 231, 1827.

[2]) Herwig: Pog. Ann. 160, str. 110, 1877.

[3]) Fink: Inaugural Dissertation. Giessen 1885.

będzie w tem miejscu złożyć serdeczne podziękowanie p. prof. Röntgenowi za cenne rady, jakich mi w ciągu pracy mojej udzielał.

§. 1. Do badań moich użyłem następujących elektrolitów: $NaCl$, KCl, NH_4Cl, $LiCl$, HCl, SO_4H_2, $ZnSO_4$ i PH_3O_4.

Kwas fosforawy i wodan sodu sprowadziłem od Kahlbauma z Berlina, wodan potasu od E. Mercka z Darmstadtu, wszystkie inne ciała od Dr. Königa z Lipska. Roztwory zostały przygotowane podług przepisu F. Kohlrauscha [1]). Siarczan cynku, który dawał reakcyję kwaśną został zobojętniony podług przepisu Becka, t. j. przez dłuższe ogrzewanie stężonego roztworu z opiłkami chemicznie czystego cynku. Kwasy zostały sprowadzone ze świadectwami analizy chemicznej.

Przy oznaczaniu przewodnictwa elektrolitycznego roztworów rozcieńczonych niezmiernie ważną jest rzeczą czystość wody, użytej do ich przygotowania. Z tegoto powodu przepędzałem sam wodę, a mianowicie raz w zwyczajnym przyrządzie destylacyjnym, a potem powtórnie w małym aparaciku posrebrzanym, który Instytut tutejszy posiada od czasów F. Kohlrauscha. W ten sposób otrzymałem wodę, której przewodnictwo właściwe nie przenosiło liczby $1.6.10^{-10}$.

Woda tak otrzymana była przechowywaną w dobrze zamkniętych butelkach szklanych, które oddawna służyły do przechowywania wody destylowanej. Przekonałem się, że nawet po dłuższym przeciągu czasu przewodnictwo tej wody się nie zmieniło. Stężenie płynów wyrażam w pracy tej nie w procentach, lecz za przykładem Kohlrauscha [2]) liczbą m elektrochemicznych molekuł, zawartych w jedności objętości roztworu. Również jak u Kohlrauscha przyjmuję przytem millimetr sześcienny za jedność objętości, a wagę atomu wodu kładę równą jednej tysiącznej milligrama. Tak więc roztwór odpowiadający stężeniu $m = 1$ jest tak zwanym „roztworem normalnym“.

Badania moje starałem się posunąć do rozcieńczenia $m = 0.001$, w niektórych jednakże przypadkach nie mogłem tego uczynić, trudności bowiem, jakie nastręczało oznaczanie przewodnictwa w tak rozcieńczonych roztworach, dawały niepewne wypadki.

§. 2. Do oznaczania przewodnictwa elektrolitycznego zastosowałem metodę Kohlrauscha, t. j. używałem prądów zmiennych i telefonu. Ostatnie prace nad przewodnictwem elektrolitycznym, a szczególniej praca Sheldona [3]), wykazały, że metoda ta odznaczająca się prostotą, jest za-

---

[1]) F. Kohlrausch: Wied. Ann. 25, str. 173 i nast.

[2]) Tenże: Wied. Ann. 6 str. 146, 1879.

[3]) Sheldon. Inaugural-Dissertation. Würzburg 1888.

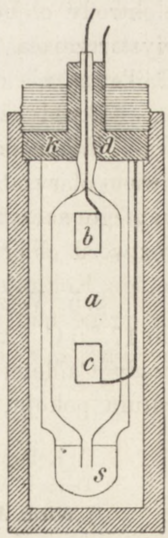
razem dokładniejszą od metod innych, jak n. p. metody elektrometrycznej Boutyego.

Jako opornicy używałem opornicy umieszczonej przy mostku walcowym Kohlrauscha. Porównałem ją z opornicą normalną Siemensa, której poprawki dokładnie były znane. Drut mostka walcowego został starannie skalibrowanym metodą Thisena. W ciągu pracy sprawdzałem niejednokrotnie tak porównywanie opornicy, jak również kalibrowanie drutu mostku walcowego. Okazało się jednak, że zmiany poprawek tak były małe, iż nie było potrzeby wciągać ich w rachubę.

Ażeby zabezpieczyć przyrząd Kohlrauscha od zmian temperatury, jakie przez zbliżenie ciała obserwatora powstać mogły, umieściłem go w pudełku obitym wojłokiem i posiadającym okienko szklane dla odczytywania podziałki. Przekonałem się, że przy pomiarach dokładnych środek ten jest koniecznym.

Temperatura opornicy i mostku mogła być odczytywaną za pomocą termometru umieszczonego w pudełku. W większości przypadków zmiany były tak małe, że można było nie wciągać ich w rachubę.

§. 3. Do wytwarzania ciśnienia użyłem przyrządu Cailleteta nowo sprowadzonego od firmy Ducreteta w Paryżu. Do mierzenia ciśnienia używałem manometru Bourdona, który był dodany do przyrządu Cailleteta. Szedł on do 1,000 atmosfer i miał podziałkę od 20 do 20 atmosfer. W braku odpowiedniego przyrządu, manometru tego nie mogłem w zupełności skalibrować. Skalibrowałem go tylko do 200 atmosfer, posługując się manometrem powietrznym i liczbami Amagata. Przekonałem się jednakże, że wskazówki manometru używanego nie zmieniły się w przeciągu moich badań tak, aby to miało wpływ na moje doświadczenia, ponieważ doświadczenia wykonywane w różnych czasach z roztworem kwasu fosforawego (m=1) dawały zupełnie te same wypadki. Tak więc, posiadając dokładny manometr, byłoby dostatecznem powtórzenie doświadczeń z jednym z roztworów przezemnie badanych, aby znaleźć poprawki używanego przezemnie manometru Bourdona.



§. 4. Przechodzę teraz do opisu przyrządu, w którym badałem przewodnictwo roztworów. Jest on podobnym do przyrządu Finka, zaprowadzono w nim tylko pewne uproszczenia. W szklanem naczyniu walcowatem *a* (Fig. 1) osadzone są walcowate platynowe elektrody *b* i *c*. Naczynie *a* zwęża się ku dołowi, górna zaś część jego jest

złączona z rurką włoskowatą *d*, przez którą przechodzi drut platynowy prowadzący do elektrody *b*. Rurka ta jest w dolnej części zupełnie zamknięta, trochę zaś wyżej posiada zgrubienie, podobnie jak rurki używane w przyrządzie Cailleteta przy zgęszczaniu gazów. Rurka *d* jest w tenże sam sposób umocowaną za pomocą glumaryny w mosiężnej części *k* przyrządu Cailleteta, jak wspomniane rurki. Od dolnej elektrody prowadzi drut *p*, u góry przylutowany do części *k*, ta ostatnia zaś jest opatrzona śrubką dla umocowania drutu prowadzącego od induktorium.

Naczynie *a* napełniamy cieczą, z którą chcemy wykonać doświadczenie, wlewając ją przez dolny otwór. Po napełnieniu odwracamy naczynie otworem na dół i pogrążamy dolną część w rtęci, znajdującej się w naczyniu *s*. Zawiesiwszy potem za pomocą drutów naczynie *s* na haczykach, znajdujących się w tym celu na dolnej stronie części *k*, pogrążamy cały przyrząd w blok pompy Cailleteta. Wnętrze bloku przyrządu Cailleteta niezajęte przez przyrząd wypełni przedestylowana woda deszczowa. Przez pośrednictwo więc tej ostatniej, a potem rtęci znajdującej się w naczyniu *s* możemy wywierać ciśnienie na ciecz, będącą w naczyniu *a*. Przyrząd ten wykonała firma F. Müllera w Bonn. Z powodu wielkich ciśnień kilka razy naczynie *a* pękło w górnej swojej części. Z tego powodu użyłem w ciągu doświadczeń siedm podobnych naczyń. Były one wszystkie prawie równej wielkości, a mianowicie o zawartości od 60 do 65 cent. sześc.

Za pomocą prostego rachunku przekonałem się, że dolna część naczynia *a*, poniżej elektrody *c*, była dość wielką w stosunku do całego naczynia, aby rtęć przy wysokich ciśnieniach nie dostała się do tejże elektrody *c*. Również przekonałem się, że ilość rtęci w naczyniu *s* jest wystarczająca, aby woda znajdująca się w bloku żelaznym przyrządu Cailleteta nie dostała się przy wysokiem ciśnieniu do wnętrza naczynia *a*.

Przed użyciem pokryłem elektrody *b* i *c* starannie morą platynową (Platinmoor) podług przepisu W. Kohlrauscha [1]), ażeby usunąć możliwą polaryzacyję. Pojemność oporną (Widerstandscapacität) każdego użytego naczynia znajdowałem za pomocą oznaczania oporu normalnego roztworu chlorku potasu.

§. 5. Wszystkie doświadczenia wykonano przy temperaturze 16.°8 C. do 17.°6 C. Ażeby otrzymać stałą temperaturę, pogrążyłem blok przyrządu Cailleteta w wielką kadź napełnioną wodą. Oprócz tego, temperatura pokoju, w którym się doświadczenia odbywały, była regulowaną

---

[1]) Wied. Ann. 17, p. 69.

za pomocą płomieni gazowych, ciągle się w nim palących. W ten sposób udało mi się otrzymać temperaturę, która przynajmniej w ciągu całego szeregu doświadczeń z jedną substancyją zupełnie się nie zmieniała. Temperaturę mierzyłem za pomocą dwu, przedtem starannie skalibrowanych termometrów Geisslera, mających podziałkę na $^1/_5$ °C.

§. 6. Z doświadczeń przedwstępnych przekonałem się, że zaraz po ściśnieniu ciecz tak się ogrzewa, że trzeba czekać około 15 minut, ażeby powróciła do pierwotnej temperatury. Toż samo da się powiedzieć o obniżaniu się ciepłoty przy zmniejszaniu ciśnienia. Doświadczenia więc wykonywałem w następujący sposób: Po napełnieniu naczynia *a* roztworem i zamknięciu go w bloku żelaznym czekałem około 30 minut, co było, jak się przekonałem, dostatecznem, ażeby ciecz badana przyjęła temperaturę otaczającej wody. Potem za pomocą trzech oznaczeń mierzyłem opór cieczy. Po zmierzeniu oporu wywierałem ciśnienie żądane i czekałem 15 minut, po których znów oznaczałem opór. Doszedłszy do ciśnienia 500 atmosfer robiłem co 15 minut trzy oznaczenia oporu i wracałem, zmniejszając ciśnienie, do powtórnego oznaczania oporu przy niższych ciśnieniach. W ogóle oznaczałem opór przy ciśnieniach od 100 do 100 atmosfer. W niektórych jednakże przypadkach musiałem brać większe różnice ciśnień z powodu trudności w oznaczaniu oporów. Przyczyną tych trudności było złe zanikanie tonu w telefonie, w skutek powstających prądów samoindukcyjnych; szczególniej dało się to uczuwać przy oznaczaniu oporu rozczynów o złem przewodnictwie. Nadmienię tutaj, że przynajmniej po części udało mi się usunąć tę trudność, umieszczając zaraz za oporem mierzonym szpulkę z drutu o pewnym znanym oporze.

§. 7. W następujących zestawieniach podałem wypadki doświadczeń.

W pierwszym wierszu każdego szeregu doświadczeń podaję nazwisko badanego ciała wraz z liczbą gramów, zawartych w litrze roztworu, odpowiadającego stężeniu normalnemu. Liczby te są obliczone na podstawie ciężarów atomowych, podanych w ostatniem wydaniu książki Ostwalda: „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“. W pierwszej kolumnie następujących wierszy podaję stężenie molekularne *m* badanych roztworów, w drugiej przewodnictwo właściwe cieczy $k.10^{10}$, pięć następujących kolumn zawiera zmianę przewodnictwa cieczy, w skutek ciśnienia 100, 200, 300, 400 i 500 atmosfer, a wyrażone w procentach *q* pierwotnego przewodnictwa. W ostatniej kolumnie nakoniec zestawiam współczynniki temperatury dla przewodnictwa badanych cieczy, oznaczam je przez α_{t-t_0}, $t - t_0$ daje temperatury, między któremi współczynniki zostały wzięte. Współczynniki te dla tego

tu umieściłem, ażeby łatwiej było porównać wpływ temperatury z wpływem ciśnienia na przewodnictwo elektrolityczne. Współczynniki te są głównie wyjęte z prac Kohlrauscha i Arheniusa; dla kwasu fosforawego oznaczyłem je sam, posługując się metodą Arheniusa.

			LiCl (42 . 48)				
m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{53-18}.10^4$
0.5	33069	0.97%	1.82%	2.71%	3.41%	4.08%	243
0.1	7751	1.06%	2.05%	2.90%	3.83%	4.54%	250
0.01	875	1.20%	2.26%	3.35%	4.16%	4.93%	258
0.001	92	—	—	3.52%	—	5.47%	252
			NaCl (58 . 50)				
m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{53-18}.10^4$
0.5	37860	1.00%	1.92%	2.78%	3.46%	4.11%	241
0.1	8650	1.07%	2.07%	2.96%	3.85%	4.58%	246
0.01	961	1.27%	2.33%	3.45%	4.25%	5.00%	254
0.001	101	—	—	3.55%	—	5.50%	253
			NH_4 Cl (53 . 55)				
m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{54-18}.10^4$
0.5	47300	1.04%	1.98%	2.88%	3.64%	4.37%	220
0.1	10290	1.15%	2.13%	3.04%	3.87%	4.60%	231
0.01	1102	1.30%	2.37%	3.46%	4.28%	5.12%	235
0.001	121	—	—	3.60%	—	5.56%	235
			KCl (74 . 59)				
m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{53-18}.10^4$
0.5	47600	1.06%	2.05%	2.90%	3.66%	4.39%	218
0.1	10460	1.22%	2.16%	3.06%	3.89%	4.65%	228
0.01	1141	1.32%	2.41%	3.74%	4.31%	5.14%	232
0.001	119	1.78%	2.90%	3.92%	4.96%	5.64%	233
			HCl (36 . 51)				
m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{53-18}.10^4$
0.5	150950	1.24%	2.46%	3.70%	4.90%	5.82%	152
0.1	32440	1.46%	2.77%	4.13%	5.31%	6.39%	153
0.01	3407	1.86%	2.35%	4.55%	5.64%	6.83%	158
0.001	345	2.03%	3.55%	4.87%	6.14%	7.18%	163

KOH (66 . 27)

m	$k.10^{19}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{25-18}\cdot 10^4$
1	92100	0.84%	1.48%	2.19%	2.93%	4,53%	188
0.1	19650	1.41%	—	3.19%	—	4.68%	189
0.01	2155	1.57%	—	3.51%	—	5.17%	194
0:001	216	1 95%	—	3.95%	—	5.71	—

NaOH (40 . 06)

m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300tAm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{28-18}\cdot 10^4$
1	81500	—	—	1.99%	—	2.43%	204
0.1	17400	—	—	2.99%	—	4.46%	202
0.01	1860	—	—	—	—	4.01%	213
0.001	190	—	—	—	—	3.67%	—

$^1/_2$ (SO_4H_2) (49 . 03).

m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{25-18}\cdot 10^4$
36	69200	−1.77%	—	−2.89%	—	−3.71%	342
23.6	92100	−1.26%	—	−3.12%	—	−4.91%	369
15.0	427100	—	—	—	—	−3.03%	—
10.6	519000	−0.44%	—	−0.85%	—	−0.97%	192
7.5	664200	—	—	—	—	+0.22%	—
3.5	527000	1.42%	—	2.76%	—	3.62%	138
1.06	182000	2.19%	4.26%	6.02%	—	8.93%	120
0.1	20600	3.10%	5.73%	8.13%	—	12.19%	122
0.01	2879	2.82%	4.97%	7.06%	—	10.34	125
0.001	337	—	—	6.20%	—	8.88%	—

$^1/_3$ (PO_4H_3) (32 . 68)

m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{25-18}\cdot 10^4$
9.8	163100	—	—	4.24%	—	7.35%	135
1	50200	5.04%	9.60%	14.28%	18.46%	22.56%	98
0.1	4703	4.72%	9.03%	13.25%	16.92%	20.77%	112

$^1/_2$ ($ZnSO_4$) (80 . 78)

m	$k.10^{10}$	100Atm.	200Atm.	300Atm.	400Atm.	500Atm.	$\alpha_{25-18}\cdot 10^4$
1	24800	2.62%	—	7.41%	—	10.12%	224
0.5	14900	—	—	—	—	10.83%	226
0.1	4310	—	—	—	—	9.92%	234

Powyższe zestawienie liczb otrzymanych z doświadczeń przedstawiłem graficznie na Tablicy w figurach 1—12. W figurach 1 do 10 przedstawiłem zależność zmiany przewodnictwa q od ciśnienia p dla każdego z badanych roztworów. W figurze 11 zmiana q, odpowiadająca ciśnieniu 500 atmosfer, jako wzięta za rzędną, za odciętą zaś obrałem wielkość $m^{1}/_{3}$. Najracyjonalniej byłoby zapewne obrać za odciętą samą wielkość m, jestto jednak rzeczą niepodobną z powodu rozmiarów, jakieby rysunek wówczas przybrał. Obrałem więc za przykładem Kohlrauscha wielkość $m^{1}/_{3}$, tem bardziej, że ma ona pewne znaczenie fizyczne, a mianowicie, przedstawia ona odwrotność średniej wzajemnej odległości elektrochemicznych molekuł, czyli raczej ich średnią wzajemną bliskość.

Krzywe tego rodzaju narysowałem dla NaCl, HCl, $ZnSO_4$, H_2SO_4, PH_3O_4, KOH i NaOH. Krzywych dla trzech pozostałych chlorków nie umieściłem na rysunku, ponieważ krzywe te leżą bardzo blisko krzywej dla NaCl, i z tego powodu rysunek ucierpiałby na jasności. Zauważę tylko, że krzywe te leżą prawie zupełnie równolegle do krzywej NaCl. W figurze 12 przedstawiłem nakoniec dla tychże ciał współczynniki temperatury jako funkcyje wzmiankowanej wielkości $m^{1}/_{3}$. Zanim przejdę do rozbioru wypadków, zauważę tutaj, że niektóre z ciał badanych, jak naprzykład $ZnSO_4$ i HCl, zbadałem w roztworach o stężeniu bliskiem stężenia, przy którem ciała te Fink [1]) zbadał. Porównywając liczby, które ten autor otrzymał z mojemi, znajdujemy, że liczby jego są trochę mniejsze od moich, jakto najlepiej następujące zestawienie wskazuje.

Nazwisko ciała	stężenie m	przy ciśnieniu zmiana q 500 atm.	Obserwator
HCl	0.5	5.82%	Kowalski
„	0.27	5.34%	Fink
„	0.1	6.39%	Kowalski
$ZnSO_4$	0.5	10.83%	Kowalski
	0.12	9.62%	Fink
	0.1	9.92%	Kowalski.

Jeżeli jednak przypomnimy sobie, że, jakto Fink [2]) wspomina, manometr jego przyrządu wskazywał za małe ciśnienia, to łatwo te różnice objaśnić.

§. 8. Weźmy teraz na uwagę krzywe, przedstawione na figurach 1 do 11. Uderza nas zaraz, że zależność pomiędzy ciśnieniem

[1]) Fink l. c.
[2]) l. c. str. 35.

a zmianami q przewodnictwa, nie jest linijną. Zdawaćby się mogło, że przyczyną tego jest wadliwość manometru przy wyższych ciśnieniach. Jakto już zauważyłem, nie mając odpowiedniego przyrządu do skalibrowania manometru dla ciśnień wyższych od 200 atmosfer, nie mogłem pytania tego bezpośrednio rozwiązać. Jednakże 1) nieproporcyjonalność pomiędzy q i p występuje już przy 200 atmosferach, do których manometr był skalibrowaniem, 2) rzut oka na fig. 9 i 10 wskazuje różnicę krzywizn w linijach krzywych dla kwasu siarczanego (m = 3, 5) i kwasu fosforawego (m = 1), którąby nie mogła zachodzić, gdyby przyczyną tych krzywizn była wadliwość manometru, dającego zresztą, jak już wspomniałem, stałe wskazówki.

Możemy więc wypowiedzieć zdanie: „Ciśnienie wywiera wpływ na przewodnictwo elektrolityczne roztworów, zmiany przewodnictwa w skutek tego wpływu nie są w ogólności proporcyjonalne wywieranemu ciśnieniu.“

§. 9. Przejdźmy teraz rezultaty w pojedynczych przypadkach:

1) Chlorki. Wpływ ciśnienia na przewodnictwo rozcieńczonych roztworów chlorków litu, sodu, amonu, potasu i wodoru, jest, jak widzimy, dodatni, t. j. ciśnienie zwiększa ich przewodnictwo elektrolityczne. Widzimy dalej, że wpływ ten zwiększa się we wszystkich chlorkach w miarę rozcieńczenia, i to zupełnie w podobny sposób.

Spojrzawszy na liczby pierwszego zestawienia zauważymy, że najmniejszy wpływ wywiera ciśnienie na przewodnictwo chlorku litu, potem idzie chlorek sodu, amonu i potasu, największe zaś zmiany zachodzą w przewodnictwie kмasu solnego. Podług współczynników temperatury można chlorki ustawić w podobny szereg, tylko że tutaj przeciwnie, największy współczynnnik temperatury odpowiada chlorkowi litu, najmniejszy zaś chlorowodorowi.

2) Wodany. Przewodnictwo wodanów w roztworach rozcieńczonych jest bardzo trudnem do zbadania, jakto już Kohlrausch zauważył. Głównym powodem tego jest to, że nawet w najlepiej destylowanej wodzie znajdują się ślady węglanu amonu [1]) i kwasu węglowego absorbowanego z powietrza. Z tego powodu przy przygotowaniu roztworów tych ciał, szczególniejszą uwagę zwróciłem na destylacyję wody. Już dwa razy przedestylowana, została po raz trzeci podstawą przepędzenia i potem zaraz jako roztwór użytą. Roztwór starałem się przygotować możli-

[1]) Ostwald Journal für pract. Chemie 31, str. 441, 1885.

wie prędko i przygotowany zamykałem w tejże chwili w naczyniu, przeznaczonem do badania oporu.

Ciekawym jest wypadek, że NaOH i KOH, dwa ciała chemicznie do siebie podobne, mają tak niejednakowy przebieg krzywych *q* w fig. 11. Co prawda, w rozcieńczonych roztworach obu tych ciał, ciśnienie zwiększa przewodnictwo elektrolityczne, gdy jednakże w roztworach wodanu potasu wpływ ciśnienia rośnie wciąż z rozcieńczeniem, w roztworach wodanu sodu rzecz ma się inaczej. Zmiany przewodnictwa przez ciśnienie zwiększają się z początku wraz z rozcieńczeniem, dobiegają jednakże przy pewnem stężeniu maximum i zaczynają się zmniejszać przy zwiększaniu rozcieńczenia.

Coś podobnego spostrzegamy także przy krzywych, współczynników temperatury, tylko, że tutaj ma się rzecz odwrotnie, przy pewnem stężeniu współczynnik temperatury dosięga minimum.

3) Kwas fosforawy. Ze wszystkich ciał badanych okazały się rozcieńczone roztwory kwasu fosforawego jako najwięcej zmieniające swoje przewodnictwo elektrolityczne pod wpływem ciśnienia. I tak znajdujemy dla PO_4H_3 (m = 1) zmianę przewodnictwa o 22.56%. Znajdujemy także, że wpływ ciśnienia dosięga pewnego maximum, odpowiednio do minimum współczynnika temperatury.

4) Siarczan cynku. Krzywa *q* w fig. 11 dla $ZnSO_4$ ma przebieg podobny jak krzywa dla NaOH, t. j. dla pewnego stężenia dosięgają zmiany *q* największości. Współczynnik temperatury dosięga podług Kohlrauscha [1]) najmniejszości, lecz przy stężeniu nieleżącem w obrębie moich doświadczeń, a mianowicie trochę większem od m = 1.

5) Kwas siarczany. Roztwory tego ciała przedstawiają pod względem fizycznym wiele ciekawych anomalij. Z tego powodu zbadałem je przy dziesięciu różnych stężeniach.

Przebieg krzywej *q* (fig. 11) dla tego ciała okazał się też bardzo ciekawym. Zaczynając od rozcieńczenia m = 0,001 widzimy, że wpływ ciśnienia na przewodnictwo elektrolityczne jest dodatnim i rośnie ze zwiększającem się stężeniem. Przy pewnem stężeniu, leżącem pomiędzy m = 0.1 i m = 0.5 dosięgają zmiany *q* największości. Teraz zmiany te maleją ze zwiększającem się stężeniem i nakoniec przy stężeniu bliskiem stężenia m = 7.8 ciśnienie 500 atm. nie wywiera żadnego wpływu na przewodnictwo roztworu. Zaraz w tem miejscu zauważę, żestężenie m = 7.8

---

[1]) Kohlrausch. Wied. Ann. 6, str. 20. 1879.

jest to, przy którem podług F. Kohlrauscha [1] przewodnictwo elektrolityczne kwasu siarczanego jest największem. Przy stężeniach wyższych nad 7.8 zmiany przewodnictwa elektrolitycznego kwasu siarczanego pod wpływem ciśnienia zaczynają być ujemnemi, t. j. przewodnictwo zmniejsza się pod ciśnieniem. Zmiany te dosięgają znów maximum przy stężeniu bliskiem m = 25 i zaczynają maleć przy stężeniach większych.

Porównywając z przebiegiem krzywej *q* (fig. 11) dla SO_4H_2 przebieg odpowiedniej krzywej współczynników temperatury, widzimy znów pewnego rodzaju odwrotność. Największości zmian dodatnich, wskutek ciśnienia w przewodnictwie elektrolitycznem, odpowiada najmniejszość współczynników temperatury. Największości zmian ujemnych przewodnictwa pod ciśnieniem, a więc, że tak powiem, najmniejszości wpływu ciśnienia na przewodnictwo elektrolityczne SO_4H_2, odpowiada największość współczynnika temperatury.

Streszczając więc wypadki badań, możemy powiedzieć:

1) W roztworach rozcieńczonych wszystkich przeze mnie badanych ciał przewodnictwo zwiększa się pod wpływem ciśnienia, t. j. wpływ ten jest podobny do wpływu ciśnienia na przewodnictwo metali, jak to znalazł prof. A. Witkowski [2]).

2) W roztworach stężonych przewodnictwo może się pod wpływem ciśnienia zmniejszać, jak to widzimy na przykładzie stężonych roztworów kwasu siarczanego [3]).

3) Pomiędzy zmianami, spowodowanemi w przewodnictwie elektrolitycznem przez ciśnienie, a zmianami spowodowanemi przez zmianę temperatury spostrzegamy pewnego rodzaju odwrotność, która jednakże nie daje się bliżej określić.

4) We wszystkich więcej niż jednozasadowych, badanych ciałach, zmiany wskutek ciśnienia, dosięgają przy pewnem stężeniu największości. Przemawiałoby to za hypotezą F. Kohlrauscha, że ciała te stają się w roztworach stopniowo jednozasadowemi przy zwiększającem się rozcieńczeniu.

§. 10. Widząc, jak wielki wpływ wywiera ciśnienie na przewodnictwo elektrolitów, naturalnem jest, jeżeli zadamy sobie pytanie, co

---

[1]) F. Kohlrausch. Wied. Ann. 26, str. 207. 1885.

[2]) A. Witkowski. Wied. Ann. 16, str. 161. 1882.

[3]) Fink znalazł zmniejszenie się przewodnictwa pod wpływem ciśnienia w skoncentrowanym roczczynie chlorku sodu. Wpływ temperatury na przewodnictwo elektrolityczne może w niektórych przypadkach być też ujemnym, jak to znalazł Arhenius. (Zeitsch. f. phys. Chemie 4, str. 113, 1890.

też mogą być za przyczyny tak stosunkowo wielkich zmian. Pierwszą, uderzającą przyczyną, jest zmiana stężenia cieczy, która następuje w skutek zmniejszenia się objętości cieczy pod ciśnieniem. Zmniejszenie się objętości roztworu łatwo jest obliczyć, znając ściśliwość materyjału naczynia, w którem się znajduje i jego własną ściśliwość. Obliczywszy w ten sposób zmianę stężenia, można posługiwać się liczbami Kohlrauscha dla przewodnictwa roztworów, znaleść zmianę przewodnictwa elektrolitycznego, w skutek tego zmniejszenia się objętości. Rachunek tego rodzaju jest naturalnie przybliżonym, ma jednak głównie na celu przekonanie się, że przyczyna wzmiankowana nie wystarcza do zupełnego objaśnienia zmian przewodnictwa przez ciśnienie.

Dzięki doświadczeniom Röntgena i Schneidra [2]) mogłem obliczyć ściśliwość roztworów NaCl i SO_4H_2, przyczem ściśliwość wody przyjąłem za tymi uczonymi równą 0,0000467.

W następującem zestawieniu przedstawiłem wyniki całego tego rachunku, przyczem w pierwszej kolumnie umieściłem nazwisko ciała, w drugiej stężenie roztworu, w trzeciej jego ściśliwość, a w czwartej tę część zmiany przewodnictwa w skutek ciśnienia, która pozostaje po odjęciu zmiany, pochodzącej od zmniejszenia się objętości. Rezultaty zawarte w czwartej kolumnie, przedstawiłem graficznie na fig. 11 za pomocą krzywej kropkowanej.

Nazwisko ciała	stężenie m	ściśliwość c	zmiana r
NaCl	0.5	0.0_4436	1.90"/₉
„	0.1	0.0_4461	2.27%
„	0.01	0.0_4466	2.66%
„	0.001	0.0_4467	3.16%
SO_4H_2	36.0	0.0_4367	+ 34.37 (?) [3])
„	23.6	0.0_4289	− 2.41%
„	10.6	0.0_4324	− 1.67%
„	3.5	0.0_4437	+ 2.71%
„	1.06	0.0_4456	+ 6.65%
„	0.1	0.0_4466	+ 9.89%
„	0.01	0.0_4466	+ 8.03%
„	0.001	0.0_4467	+ 6.57%

[1]) Kohlrausch. Pogg. Ann. 159. Wied. Ann. 6, 1879 i 26. 1885.

[2]) Röntgen i Schneider. Wied. Ann. 29. str. 165. 1887.

[3]) Liczba ta jest niepewną, z powodu braku danych dla przewodnictwa roczczynów SO_4H_2 przy stężeniach bliskich m = 36.0.

Jak widzimy z tej tablicy, zmiany przewodnictwa q nie są jedynie następstwem zmian stężenia przy ściskaniu cieczy, ale też pewnych wewnętrznych zmian, zachodzących pod wpływem ciśnienia we własnościach roztworów.

§. 11. Postaramy się nakoniec przedstawić konsekwencyje, jakie teoryja dyssocyjacyjna przewodnictwa (Arhenius [1]), Ostwald [2]) i inni) pozwala wyprowadzić z naszych doświadczeń. Jak wiadomo, przewodnictwo elektrolityczne roztworu, zależy podług tej teoryi od dwóch czynników, a mianowicie od dyssocyacyi elektrolitycznej i od tarcia jonów. Wszelkie zmiany przewodnictwa, a więc i zmiany pod wpływem ciśnienia, są następstwem zmian zaszłych w tych dwu czynnikach.

Zajmijmy się najpierw pytaniem, jakiego rodzaju zmiany mogą zachodzić w dyssocyacyi elektrolitycznej roztworów pod wpływem ciśnienia?

Ostwald l. c. znalazł równanie następujące:

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} = \frac{c}{v} \tag{1}$$

W równaniu tem oznacza μ_v molekularne przewodnictwo elektrolityczne przy rozcieńczeniu v (t. j. v litrów rozczynu zawiera jeden gramrównoważnik elektrolitu), μ_∞ oznacza molekularne przewodnictwo przy tak zwanem nieskończonem rozcieńczeniu, t. j. przy rozcieńczeniu, przy którem nastąpiła zupełna dyssocyjacyja, a c pewną stałą. Położywszy

$$m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty} \quad \text{a} \quad \gamma = \frac{2}{c} \quad \text{możemy napisać równanie}$$

$$\frac{1-m}{m^2}\, v = 2\gamma. \tag{2}$$

Stała γ jest miarą dyssocyjacyi dla pewnego danego ciała i danego rozczynnika, niezależnie od stężenia.

Ponieważ przy ściskaniu własności rozczynnika zmieniają się, jest więc bardzo prawdopodobnem, że i stała γ również się zmienia. Ażeby znaleźć tę zmianę, trzeba, jak to widzimy z równania (2), oprócz znajomości wpływu ciśnienia na przewodnictwo μ_v, znać wpływ ciśnienia na μ_∞. Ostwald pokazał, że wielkość μ_∞ można obliczyć, znając prędkości przejścia jonów.

---

[1]) Arhenius. Mém. pres. a l'Acad. R. de Suéde. 1883, str. 1 i nast.

[2]) Ostwald. Zeitschr. f. phys. Chem. 2, str. 270. 1889.

Ponieważ jednak nie znamy wpływu ciśnienia na te prędkości, nie możemy więc również znaleźć wielkości tego wpływu na przewodnictwo μ_∞, a tem samem na stałą γ. Zadaniem tem mam nadzieję, zajmę się w najbliższej przyszłości. Jednakże, dzięki uprzejmości p. Röntgena, już tu jestem w stanie powiedzieć, jakiego rodzaju wpływ wywiera ciśnienie na tę wielkość γ. Doświadczenia, jeszcze nieogłoszone, które wykonał p. Röntgen, wskazują, że ciśnienie zmniejsza prędkość reakcyj chemicznych w roztworach o takiem stężeniu, przy jakiem w moich doświadczeniach znalazłem przyrost przewodnictwa. Zmniejszenie szybkości reakcyj chemicznych jest, jak to znalazł Ostwald, Arhenius i inni, następstwem zwiększenia się stałej γ. Możemy więc powiedzieć:

„Stała γ zwiększa się pod wpływem ciśnienia“ czyli „Ciśnienie zmniejsza zdolność dyssocyjacyjną wody“.

Z teoryi dyssocyjacyjnej przewodnictwa wiadomo jednakże, że zwiększenie stałej γ, pociąga za sobą zmniejszenie się przewodnictwa roztworów danego ciała niezależnie od stężenia. Ponieważ jednak przewodnictwo elektrolityczne w większej ilości badanych przypadków wzrasta pod ciśnieniem, powodem więc tego może być tylko odpowiednia zmiana drugiego czynnika, t. j. tarcia jonów w skutek tegoż ciśnienia. A więc przez poprzedzające rozumowanie dochodzimy do następującego wyniku:

„Tarcie jonów w naszych roztworach zmniejsza się pod wpływem ciśnienia“.

W pierwszej chwili rezultat ten może się wydawać dziwnym, nie ma on jednak nic nieprawdopodobnego, jeżeli przypomnimy sobie tylko, że doświadczenia pp. Warburga i Sachsa, jak również p. Röntgena wykazały, iż tarcie wewnętrzne wody zmniejsza się też pod wpływem ciśnienia.

Teraz staje się jasnem, dla czego przy wysokich stężeniach ciśnienie może zmniejszać przewodnictwo. W roztworach rozcieńczonych dyssocyjacyja elektrolityczna jest najczęściej bardzo daleko posunięta, głównym więc czynnikiem jest tarcie jonów (Arhenius), które, zmniejszając się pod wpływem ciśnienia, zwiększa przewodnictwo. Inna rzecz z roztworami stężonemi, tu stan dyssocyjacyi ma główny wpływ na przewodnictwo elektrolityczne, a więc stan ten zmniejszając się z ciśnisniem, zmniejsza tem samem i przewodnictwo elektrolityczne roztworu.

Fig. 10.

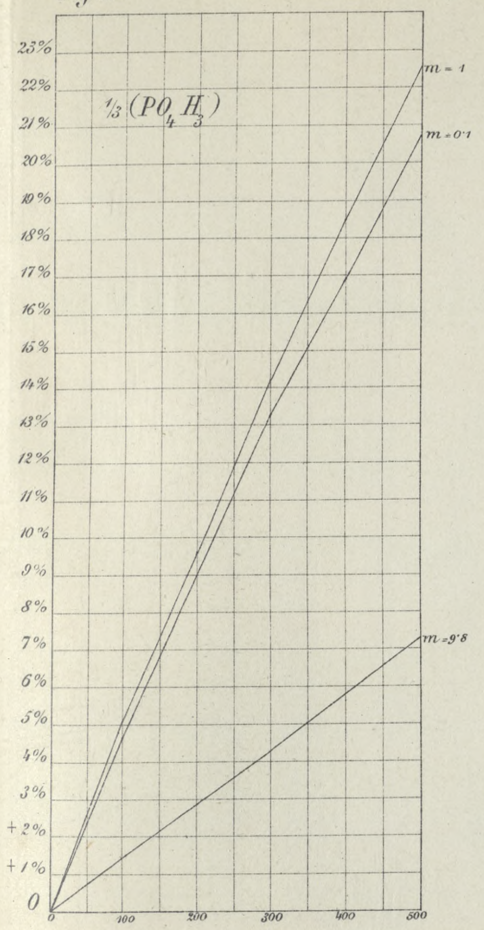


Fig. 12.

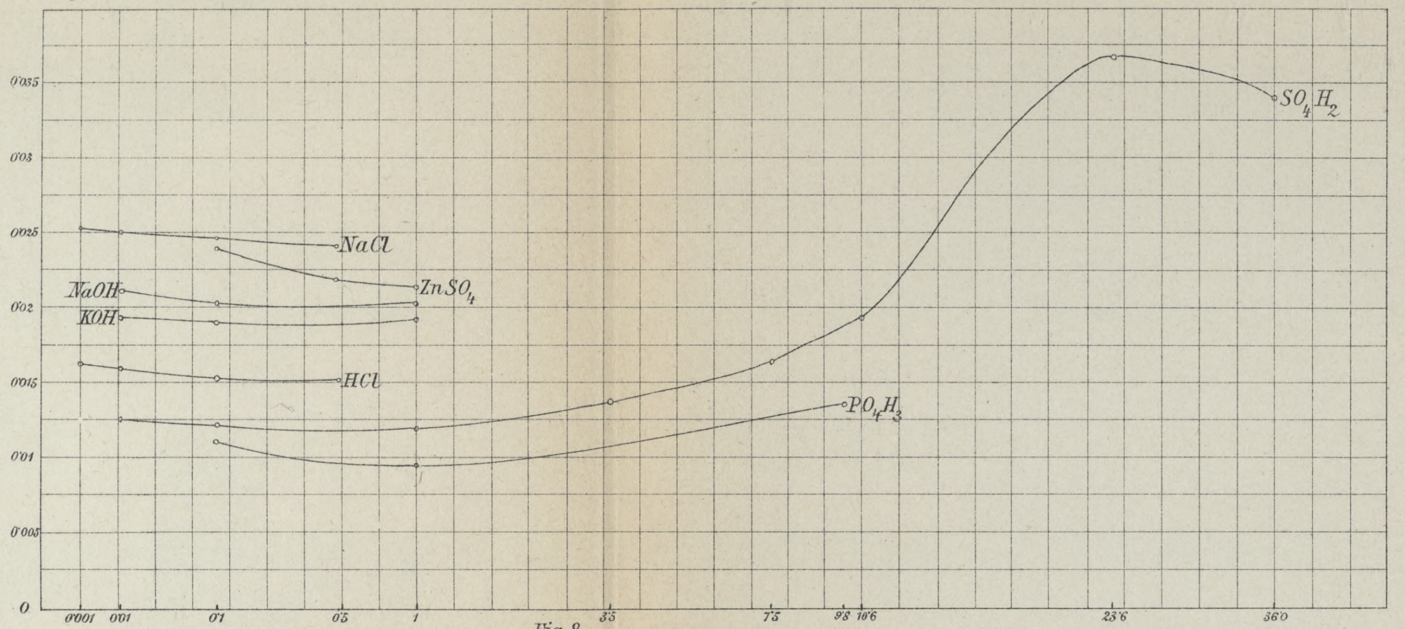


Fig. 11.

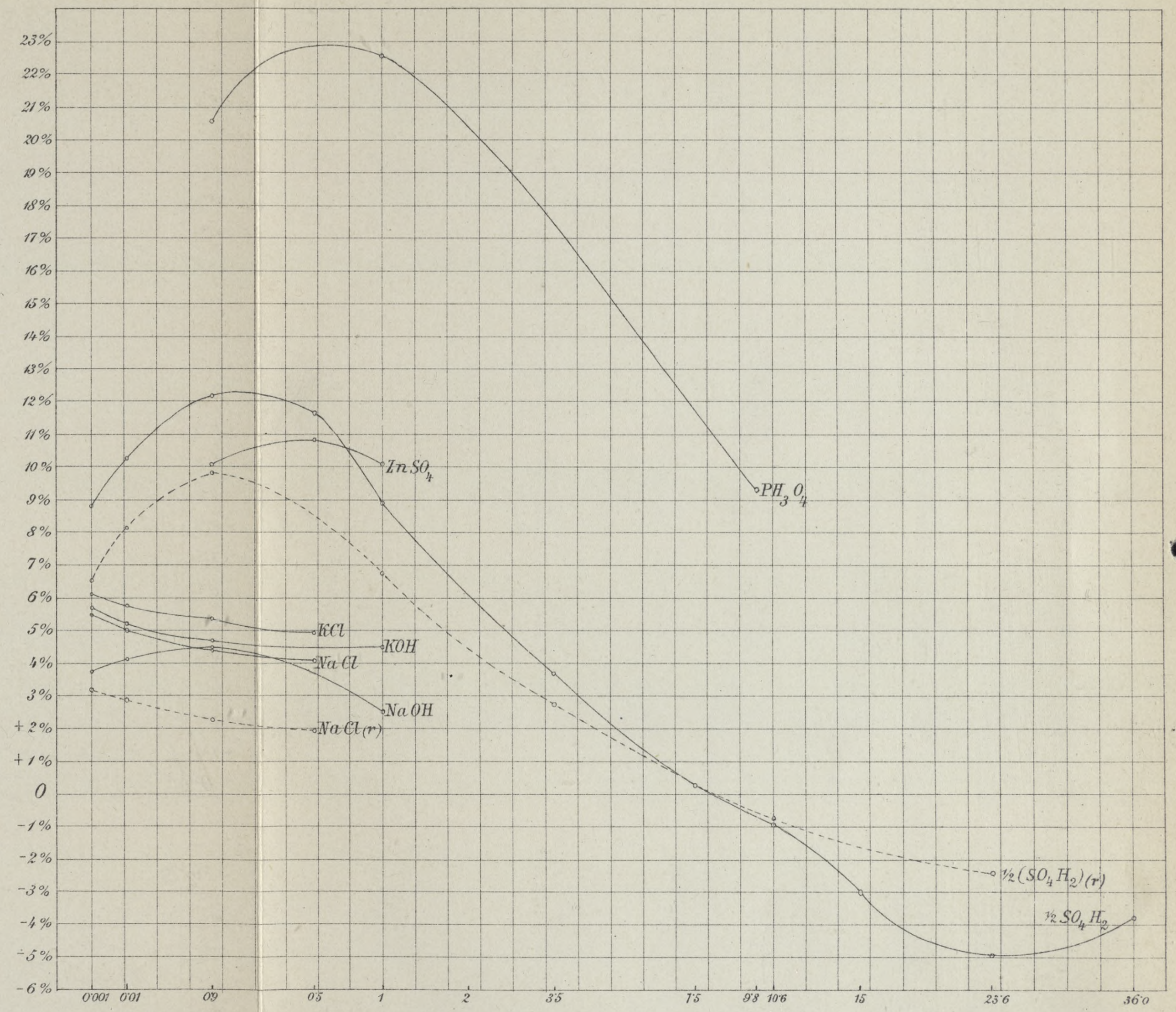


Fig. 7.

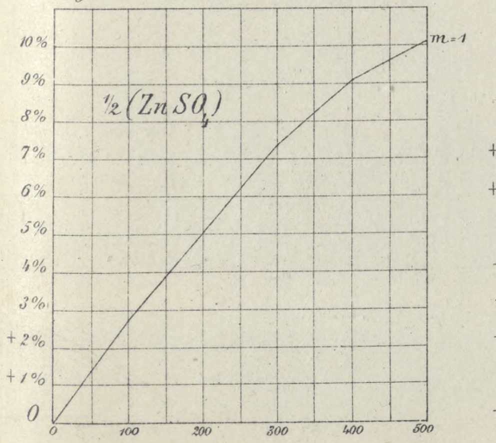


Fig. 9.

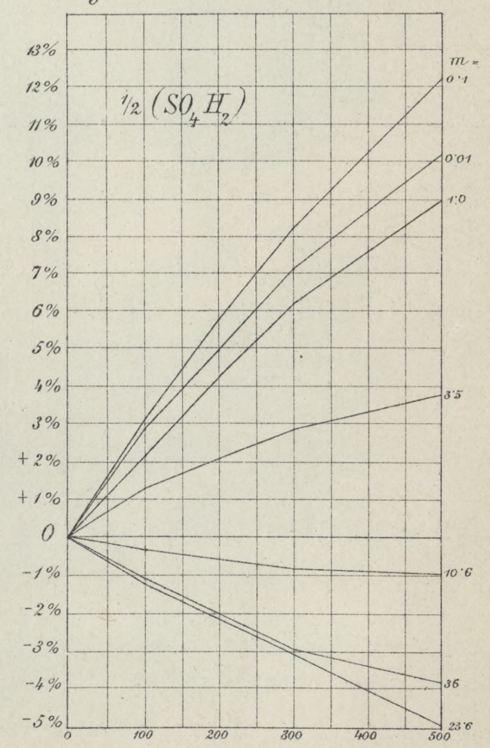


Fig. 8.

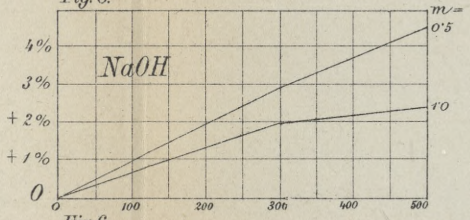


Fig. 6.

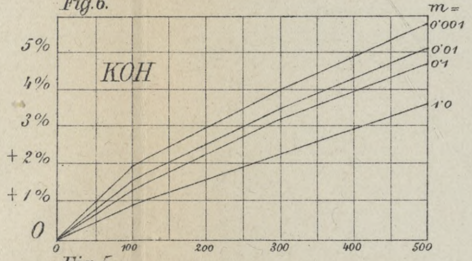


Fig. 5.

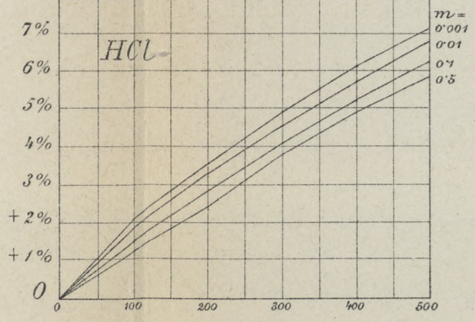


Fig. 2.

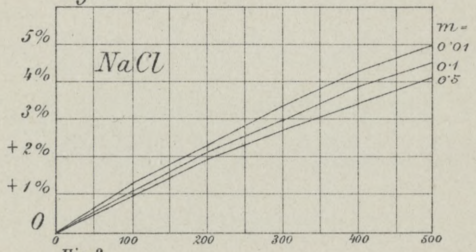


Fig. 3.

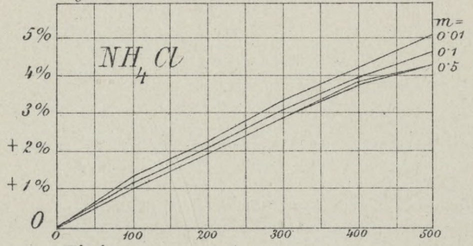


Fig. 4.

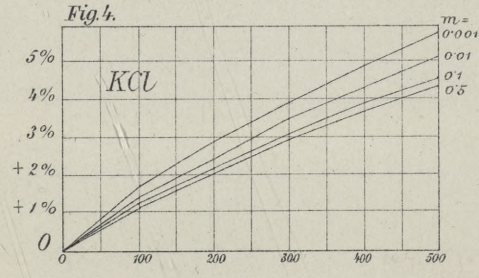
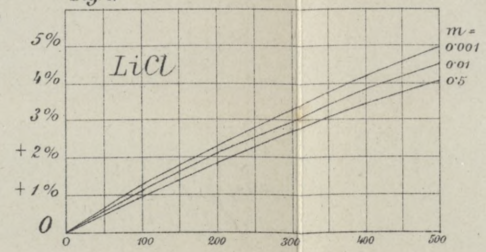


Fig. 1.



Litogr. M Salba w Krakowie.